

METHOD FOR PRODUCING RAW MATERIAL FOR POLYESTER**Publication number:** JP2003128624**Publication date:** 2003-05-08**Inventor:** CHIKATSUNE TETSUYA; NAKAO TAKUO; NAKAJIMA MINORU**Applicant:** TEIJIN LTD**Classification:****- international:** **C07C51/47; C07C27/02; C07C63/26; C07C51/42; C07C27/00; C07C63/00;** (IPC1-7): C07C51/47; C07C27/02; C07C63/26**- European:****Application number:** JP20010317561 20011016**Priority number(s):** JP20010317561 20011016[Report a data error here](#)**Abstract of JP2003128624**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a raw material for a polyester comprising terephthalic acid and an alkylene glycol in less capital-investment and less energy consumption and a method for improving slurry properties of the terephthalic acid produced by DMT hydrolysis, and the alkylene glycol. **SOLUTION:** A large amount of energy required for a drier and a drying step can be saved by substituting the alkylene glycol for water in a terephthalic acid/water slurry obtained from a production step of the terephthalic acid instead of drying. Further, handling properties of a terephthalic acid/alkylene glycol slurry produced by DMT hydrolysis are improved by slurrying the terephthalic acid that is not dry but contains a little water with the alkylene glycol.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-128624
(P2003-128624A)

(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 7 C	61/47 27/02 63/26	C 0 7 C 51/47 27/02 63/26	4 H 0 0 6 A N
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 5 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-317561(P2001-317561)	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成13年10月16日(2001.10.16)	(72) 発明者	近常 哲也 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(72) 発明者	中尾 卓生 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリエステル原料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 テレフタル酸およびアルキレングリコールからなるポリエステル原料を、少ない設備投資、ならびに少ないエネルギー消費により製造する方法、ならびにDMT加水分解反応により製造したテレフタル酸とアルキレングリコールとのスラリー性を向上させる方法を提供する。

【解決手段】 テレフタル酸製造工程から得られるテレフタル酸/水スラリーを乾燥させることなく、アルキレングリコールで置換することで、乾燥機および乾燥工程に要する膨大なエネルギー消費を省略することにより達成される。また、DMT加水分解法で製造したテレフタル酸/アルキレングリコールスラリーのハンドリング性向上については、テレフタル酸を乾燥させずにわずかな水が残留した状態でアルキレングリコールとのスラリーにすることで達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸を製造するに際し、テレフタル酸と水との混合物を得た後、この混合物中の水をテレフタル酸を用いたポリエステル重合反応の原料であるアルキレングリコールで置換することを特徴とする、ポリエステル原料の製造方法。

【請求項2】 上記テレフタル酸の製造が、テレフタル酸ジメチル(DMT)および/またはテレフタル酸モノメチル(MMT)を加水分解することを基本とする方法により製造された、請求項1記載のポリエステル原料の製造方法。

【請求項3】 上記テレフタル酸の製造が、パラキシレン(PX)を液相酸化することを基本とする方法により製造された、請求項1〜2いずれか1項記載のポリエステル原料の製造方法。

【請求項4】 置換に使用した、水を含有するアルキレングリコールから、水を除去した後、該アルキレングリコールを再び置換用として使用する、請求項1〜3いずれか1項記載のポリエステル原料の製造方法。

【請求項5】 置換に使用した、水を含有するアルキレングリコールから、水を除去した後、該アルキレングリコールを他工程の原料として再使用する、請求項1〜3いずれか1項記載のポリエステル原料の製造方法。

【請求項6】 アルキレングリコールで置換する前に、テレフタル酸と水を固液分離する、請求項1〜3いずれか1項記載のポリエステル原料の製造方法。

【請求項7】 ポリエステル原料中のテレフタル酸とアルキレングリコールとのモル比が1:0.1〜1.0である、請求項1〜3いずれか1項記載の方法により得られるポリエステル原料。

【請求項8】 ポリエステル原料中の水の含有量がアルキレングリコールに対し重量比0.1〜2.0%である、請求項1〜3いずれか1項記載の方法により得られるポリエステル原料。

【請求項9】 ポリエステル原料中の水の含有量がアルキレングリコールに対し重量比1〜5%である、請求項1〜3いずれか1項記載の方法により得られるポリエステル原料。

【請求項10】 アルキレングリコールがエチレングリコールである、請求項7〜9いずれか1項記載のポリエステル原料。

【請求項11】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレート(PET)である、請求項7〜10いずれか1項記載のポリエステル原料。

【請求項12】 ポリエステル原料が包装材料ポリエチレンテレフタレート(PET)用である、請求項7〜11いずれか1項記載のポリエステル原料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繊維、フィルム、

工業用部材、包装材、一般成形品などに広く使用されているポリエステル製品の原料を製造する方法に関し、さらに詳しくはテレフタル酸を主に水からなる液体から分離して主にテレフタル酸からなるケーキを得て、該ケーキをポリエステルの主原料であるアルキレングリコールで水を置換することにより、テレフタル酸/アルキレングリコール混合物からなるポリエステル原料を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】工業的にテレフタル酸を製造する方法には、パラキシレン(PX)を分子状酸素で液相酸化する方法、およびテレフタル酸ジメチル(DMT)を加水分解する方法(DE-1618503, 特開昭55-141433号公報など)とがあり、これらの技術はいずれも公知である。

【0003】代表的なPX液相酸化法は、PXを低級脂肪族カルボン酸、例えば酢酸溶媒中でコバルト、マンガンなどの遷移金属化合物および臭素化合物を含有する触媒の存在下、分子上酸素ガス、通常は空気を供給して液相酸化することにより実施される。生成したテレフタル酸は、酢酸溶媒への溶解度が小さいので、析出してテレフタル酸スラリーを形成する。通常、このテレフタル酸スラリー中のテレフタル酸は各種の不純物を多量に含んでいるため、さらなる精製を必要とする。代表的な精製法の精製法の一つとして、例えばPXの液相酸化で得られた粗テレフタル酸結晶を酢酸溶媒から分離し、これを水性媒体、通常は水のスラリーとした後に加熱溶解させて、高温・高圧下、水素ガスと一緒に貴金属触媒を充填した反応床を通過させ精製したテレフタル酸の水溶液を得る。さらに、その水溶液を複数の晶析槽で段階的に冷却させて溶媒中に溶解しているテレフタル酸を析出させ、これを固液分離し、乾燥して製品のテレフタル酸を得る。

【0004】一方、代表的なDMT加水分解法は、公知の方法でPXからDMTを得て、該DMTを蒸留などの操作により精製し高純度の精製DMTを得た後、該精製DMTを高温・高圧下で加水分解してテレフタル酸の水溶液を得る。上記水溶液を冷却させた後、これを固液分離し、乾燥・粉碎して製品のテレフタル酸を得る。いずれの方法においても、テレフタル酸の貯蔵・運搬のため、乾燥した粉体化する必要がある、蒸発潜熱の大きい水を完全に除去するための乾燥工程を必要とし、設備投資額の上昇ならびに運転時の非常に大きなエネルギーを必要とするという問題を抱えている。

【0005】一方、テレフタル酸をポリエステルの原料として用いる場合、主原料の一つであるアルキレングリコール、代表的にはポリエステルがポリエチレンテレフタレート場合、エチレングリコール(EG)との混合物を製造し、エステル化工程、それに引き続いた重合工程に供する。その際、水が多量に混入するとエステル化反

応が阻害され、反応速度が低下することが知られている。また、PX液相酸化法により製造したテレフタル酸は球状の単独粒子を形成し、一方DMT加水分解法により製造したテレフタル酸は凝集体を形成することが知られている。この凝集体構造のため、重合工程に供する際、アルキレングリコールとのスラリー化させる必要があるが、DMT加水分解法により製造したテレフタル酸は、PX液相酸化法によるそれよりも多くのアルキレングリコールを必要とするといった問題がある。重合工程ではアルキレングリコール量が過剰に投入されると、副生成物〔アルキレングリコールがエチレングリコールの場合、ジエチレングリコール（DEG）が発生し、ひいてはポリマーの色相が悪化するという問題を抱えている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、ポリエステル製造工程に供するテレフタル酸の製造方法に関し、乾燥工程および／または乾燥・粉砕工程を必要とせず、少ないエネルギー消費でポリエステル原料を製造する方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、DMT加水分解反応でのテレフタル酸の製造方法に関し、PX液相酸化反応でのテレフタル酸と同量のアルキレングリコール量でスラリー化する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、テレフタル酸／水スラリーを固液分離してケーキを得て、該ケーキに同伴する水を重合反応の原料であるアルキレングリコールで置換することにより達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法においては、テレフタル酸の製造方法はPX液相酸化法あるいはDMT加水分解法でも、どちらも問題なく採用することができるが、DMT加水分解法では特に有利である。反応などの操作により形成されたテレフタル酸／水スラリーは、連続的に固液分離し、ケーキは置換槽に投入する。固液分離機が定常運転をしている場合は、ケーキ中の含水率はほぼ一定に保つことは十分実施可能であり、現状の技術水準での含水率は約10～30％程度である。

【0009】ろ液は、ろ過漏れにより主に水からなり、テレフタル酸を含有する混合液が得られる。上記混合液は、再びDMT加水分解反応法では反応水として、PX液相酸化法では再結晶溶媒として使用することも可能である。置換槽では、固液分離機の運転状況から、置換に必要なアルキレングリコール量を算出し、連続的に投入する。この際、アルキレングリコール投入量は、ケーキに同伴する水の量に対して4～999重量倍、望ましくは18～99倍量投入する。アルキレングリコール中への水の含有量はこの段階でのアルキレングリコール量により調整可能である。なお、アルキレングリコールとし

ては、エチレングリコールが好ましい。すなわち、本願発明では、目的とするポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。置換槽で十分に攪拌した後、再び固液分離することで、主にテレフタル酸からなり、アルキレングリコールを同伴するケーキを得ることができる。上記ケーキは、スラリー調整槽に送る。ここでは、スラリーの密度を調整しながら、適切なテレフタル酸／アルキレングリコールモル比（1：0.1～10）になるようアルキレングリコールを投入する。

【0010】なお、置換に使用した、水を含有するアルキレングリコールから、水を除去した後、該アルキレングリコールを再び置換用として使用してもよい。また、置換に使用した、水を含有するアルキレングリコールから、水を除去した後、該アルキレングリコールを他工程の原料として再使用することも可能である。

【0011】DMT加水分解法とPX液相酸化法により得られたテレフタル酸の粒子は、粒子の構造が異なり、前者は凝集体、後者は単独粒子となることは公知である。テレフタル酸／アルキレングリコールスラリーのハンドリング性は該スラリー中に存在する水に大きく影響されるが、特にDMT加水分解法により製造したテレフタル酸に対しては、水が含有することによる影響が非常に良好である。このようにして得られる、テレフタル酸／アルキレングリコール混合物からなるポリエステル原料中の水の含有量は、アルキレングリコールに対し、重量比で0.1～20重量％、好ましくは1～5重量％程度である。水分含有量を0.1重量％未満とするのは操業上難しく、一方、20重量％を超えると、エステル化工程、それに引き続いた重合工程に供する場合、エステル化反応が阻害され、反応速度が低下する。

【0012】本発明により得られるポリエステル原料は、ポリエステルのほとんど全ての使用目的に適している。特に、高純度の原料を必要とする包装材料ポリエチレンテレフタレート（PET）用、ポリエステルフィルムなどに好適である。

【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定を受けるものではない。

実施例1

テレフタル酸の合成をDMT加水分解反応により実施し、その反応条件は250℃、3時間で実施した。反応後、得られるテレフタル酸と反応母液の混合物からテレフタル酸をろ過分離して湿潤ケーキを得た。湿潤ケーキの含水率は湿潤ケーキの一部をサンプリングして乾燥前後の重量変化により測定した。それを基に上記ケーキに投入する置換用エチレングリコール（EG）量を算出し、さらにろ過によりケーキを得た。さらに、テレフタル酸／EG比を調整することでポリエステル原料を作成した。EG中の含水率はカールフィッシャー型水分計に

より測定した。上記条件により得られたテレフタル酸の粒子径を湿式ふるい分け法により測定したところ、平均粒子径は150 μ mであった。実施例1の結果は表1に

まとめた。

【0014】

【表1】

含水率 [重量%]	テレフタル酸/E G比 [mol/mol]					
	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0	2.0
0.001	×	×	×	×	×	○
0.2	×	×	×	▲	○	○
1.0	×	▲	◎	◎	◎	○
10.0	×	▲	◎	○	○	○
50.0	▲	○	△	△	△	△
PET色相	—	良好	良好	良好	良好	不良(黄)

【0015】

×：ブロック状になり流動性なし

▲：スラリー化するが、スラリー粘度が高く流動性悪い

△：スラリー化するが、スラリー安定性が悪く速やかに粒子が沈降する

○：スラリー性、スラリー安定性共に良好

◎：スラリー性、スラリー安定性共に極めて良好

【0016】実施例2

テレフタル酸の合成をPX液相酸化法により実施した。反応後、得られるテレフタル酸と母液の混合物からテレフタル酸をろ過分離して湿潤ケーキを得た。湿潤ケーキの含水率は湿潤ケーキの一部をサンプリングして乾燥前

後の重量変化により測定した。それを基に、上記ケーキに投入する置換用エチレングリコール(E G)量を算出し、さらに、ろ過によりケーキを得た。さらに、テレフタル酸/E G比を調整することでポリエステル原料を作成した。E G中の含水率はカールフィッシャー型水分計により測定した。上記条件により得られたテレフタル酸の粒子径を湿式ふるい分け法により測定したところ、平均粒子径は118 μ mであった。実施例2の結果を、表2にまとめた。

【0017】

【表2】

含水率 [重量%]	テレフタル酸/E G比 [mol/mol]					
	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0	2.0
0.001	×	×	◎	◎	○	○
0.2	×	×	◎	○	○	○
1.0	×	×	○	○	○	○
10.0	×	▲	○	○	△	△
50.0	▲	○	△	△	△	△
PET色相	—	良好	良好	良好	良好	不良(黄)

【0018】

×：ブロック状になり流動性なし

▲：スラリー化するが、スラリー粘度が高く流動性悪い

△：スラリー化するが、スラリー安定性が悪く速やかに粒子が沈降する

○：スラリー性、スラリー安定性共に良好

◎：スラリー性、スラリー安定性共に極めて良好

【0019】比較例1

テレフタル酸の合成をDMT加水分解反応により実施し、その反応条件は250℃、3時間で実施した。反応後、得られるテレフタル酸と反応母液の混合物からテレ

フタル酸をろ過分離して湿潤ケーキを得た。さらに、乾燥機にて完全に母液を除去した。乾燥させたテレフタル酸にE Gを投入しスラリー化した後、ろ過によりケーキを得た。さらに、テレフタル酸/E G比を調整することでポリエステル原料を作成した。上記条件により得られたテレフタル酸の粒子径を湿式ふるい分け法により測定したところ、平均粒子径は150 μ mであった。比較例1の結果を、表3にまとめた。

【0020】

【表3】

含水率 [重量%]	テレフタル酸/E G比 [mol/mol]					
	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0	2.0
0	×	×	×	×	×	○
PET色相	—	—	—	—	—	不良(黄)

【0021】

×：ブロック状になり流動性なし

▲：スラリー化するが、スラリー粘度が高く流動性悪い

△：スラリー化するが、スラリー安定性が悪く速やかに粒子が沈降する

○：スラリー性、スラリー安定性共に良好

◎：スラリー性、スラリー安定性共に極めて良好

【0022】比較例2

テレフタル酸の合成をPX液相酸化法により実施した。反応後得られるテレフタル酸と母液の混合物からテレフタル酸をろ過分離して湿潤ケーキを得た。さらに、乾燥機にて完全に母液を除去した。乾燥させたテレフタル酸にEGを投入しスラリー化した後、ろ過によりケーキを

得た。さらに、テレフタル酸/EG比を調整することでポリエステル原料を作成した。上記条件により得られたテレフタル酸の粒子径を湿式ふるい分け法により測定したところ、平均粒子径は $118\mu\text{m}$ であった。比較例2の結果を、表4にまとめた。

【0023】

【表4】

含水率 [重量%]	テレフタル酸/EG比 [mol/mol]					
	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0	2.0
0	×	×	×	○	○	○
PET色相	—	—	—	良好	良好	不良(黄)

【0024】

×：ブロック状になり流動性なし

▲：スラリー化するが、スラリー粘度が高く流動性悪い

△：スラリー化するが、スラリー安定性が悪く速やかに粒子が沈降する

○：スラリー性、スラリー安定性共に良好

◎：スラリー性、スラリー安定性共に極めて良好

【0025】比較例3

テレフタル酸の合成をDMT加水分解反応により実施し、その反応条件は 250°C 、3時間で実施した。反応後得られるテレフタル酸と反応母液の混合物からテレフ

タル酸をろ過分離して湿潤ケーキを得た。さらに、乾燥機にて完全に母液を除去した。乾燥させたテレフタル酸にEGを投入しスラリー化した後、ろ過によりケーキを得た。さらに、テレフタル酸/EG比を調整した後、EG中の水分率が所定濃度になるように水を添加することでポリエステル原料を作成した。上記条件により得られたテレフタル酸の粒子径を湿式ふるい分け法により測定したところ、平均粒子径は $150\mu\text{m}$ であった。比較例3の結果を、表5にまとめた。

【0026】

【表5】

含水率 [重量%]	テレフタル酸/EG比 [mol/mol]					
	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0	2.0
0.001	×	×	×	×	▲	○
0.2	×	×	×	×	▲	○
1.0	×	×	▲	▲	○	○
10.0	×	▲	▲	○	○	○
50.0	▲	▲	○	△	△	△
PET色相	—	良好	良好	良好	良好	不良(黄)

【0027】

×：ブロック状になり流動性なし

▲：スラリー化するが、スラリー粘度が高く流動性悪い

△：スラリー化するが、スラリー安定性が悪く速やかに粒子が沈降する

○：スラリー性、スラリー安定性共に良好

◎：スラリー性、スラリー安定性共に極めて良好

【0028】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、乾燥工程の膨大なエネルギーを使用することなく、ポリエステル製造に適した原料を製造することができる。特にDMT加水分解法によるテレフタル酸の製造方法では、テレフタル酸/アルキレングリコール比を従来のポリエステル原料に求められる比率と同じにしたまま、スラリー性を向上させることができ、安定した生産に寄与することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中島 実

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社
社松山事業所内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 AD15 AD17 BB14

BE60 BJ30 BS30